

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (J P)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(11) 【公開番号】 特開平 7 - 5 3 4 4 8

(54) 【発明の名称】 アクリル酸の製造方法

(51) 【国際特許分類第 6 版】

C07C 57/05 9356-4H

B01J 27/057 X 9342-4G

// C07B 61/00 300

【審査請求】 未請求 |

【請求項の数】 3

【出願形態】 O L

【全頁数】 5

(21) 【出願番号】 特願平 5 - 2 0 4 2 3 1 |

(71) 【出願人】

【識別番号】 0 0 0 0 0 5 9 6 8

【氏名又は名称】 三菱化学株式会社

(72) 【発明者】

【氏名】 牛窪 孝

【住所又は居所】 神奈川県横浜市緑区鴨志田町 1 0 0 0

(72) 【発明者】

【氏名】 小安 幸夫 |

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application (A)] Japan Unexamined Patent Publication Hei 7 - 53448

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1995 (1995) February 28 day

(54) [Title of Invention] MANUFACTURING METHOD OF A CRYLIC ACID

(51) [International Patent Classification 6th Edition]

C07C 57/05 9356-4H

B01J 27/057 X 934 2- 4G

// C07B 61/00 300

[Request for Examination] Examination not requested

[Number of Claims] 3

[Form of Application] OL

[Number of Pages in Document] 5

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 5 - 20 42 31

(22) [Application Date] 1993 (1993) August 18 day

(71) [Applicant]

[Applicant Code] 000005968

[Name] MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION (DB 69-05 6-6740)

[Address] Tokyo Chiyoda-ku Marunouchi 2-5-2

(72) [Inventor]

[Name] Ushikubo Takashi

[Address] Inside of Kanagawa Prefecture Yokohama City Midori-ku Kamoshida-cho 1000 Mitsubishi Kasei KK Central Research Laboratory

(72) [Inventor]

[Name] Koyasu Yukio

【住所又は居所】神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000
番地 三菱化成株式会社総合研究所内

(72) 【発明者】

【氏名】和食 伸

【住所又は居所】神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000
番地 三菱化成株式会社総合研究所内

(74) 【代理人】

【弁理士】

【氏名又は名称】長谷川 曉司

(57) 【要約】 (修正有)

【構成】 Mo、V、Te、X及びOを必須成分とし（Xは、ニオブ、タンタル、タングステン、チタン、アルミニウム、ジルコニウム、クロム、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、アンチモン、ビスマス、ホウ素、インジウム、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムおよびセリウムからなる群から選ばれた1種以上の元素）、酸素を除く上記必須成分の合計に対する各必須成分の存在割合所定の複合金属酸化物触媒（例えば、 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.1}\text{Nb}_{0.1}\text{Zr}_{0.1}\text{Cr}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Pd}_{0.1}\text{Pt}_{0.1}\text{Sb}_{0.1}\text{Bi}_{0.1}\text{B}_{0.1}\text{In}_{0.1}\text{Li}_{0.1}\text{Na}_{0.1}\text{K}_{0.1}\text{Rb}_{0.1}\text{Cs}_{0.1}\text{Sr}_{0.1}\text{Ba}_{0.1}\text{Ca}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{Si}_{0.1}\text{P}_{0.1}\text{As}_{0.1}\text{S}_{0.1}\text{Se}_{0.1}\text{Te}_{0.1}\text{I}_{0.1}\text{Br}_{0.1}\text{Cl}_{0.1}\text{F}_{0.1}\text{O}_{0.1}$ ）の存在下、プロピレンを気相接触酸化反応させるアクリル酸の製造方法。

【効果】 この方法によれば、プロピレンを原料として、一段法により高い収率でアクリル酸を製造することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Mo、V、Te、X及びOを必須成分とし（Xは、ニオブ、タンタル、タングステン、チタン、アルミニウム、ジルコニウム、クロム、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、アンチモン、ビスマス、ホウ素、インジウム、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムおよびセリウムからなる群から選ばれた1種以上の元素）、酸素を除く上記必須成分の合計に対する各必須成分の存在割合が下記式、

[Address] Inside of Kanagawa Prefecture Yokohama City Midori-ku Kamoshida-cho 1000 Mitsubishi Kasei KK Central Research Laboratory

(72) [Inventor]

[Name] Noburu Wajiki

[Address] Inside of Kanagawa Prefecture Yokohama City Midori-ku Kamoshida-cho 1000 Mitsubishi Kasei KK Central Research Laboratory

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

[Name] HASEGAWA KOJI

(57) [Abstract] (There is an amendment.)

[Constitution] Under existing of existence fraction specified compound metal oxide catalyst (for example $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.1}\text{Nb}_{0.1}\text{Zr}_{0.1}\text{Cr}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Pd}_{0.1}\text{Pt}_{0.1}\text{Sb}_{0.1}\text{Bi}_{0.1}\text{B}_{0.1}\text{In}_{0.1}\text{Li}_{0.1}\text{Na}_{0.1}\text{K}_{0.1}\text{Rb}_{0.1}\text{Cs}_{0.1}\text{Sr}_{0.1}\text{Ba}_{0.1}\text{Ca}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{Si}_{0.1}\text{P}_{0.1}\text{As}_{0.1}\text{S}_{0.1}\text{Se}_{0.1}\text{Te}_{0.1}\text{I}_{0.1}\text{Br}_{0.1}\text{Cl}_{0.1}\text{F}_{0.1}\text{O}_{0.1}$) of each essential ingredient for total of theabove-mentioned essential ingredient which designates Mo, V, the Te, X and O as essential ingredient and (As for X, is chosen from group which consists of the niobium, tantalum, tungsten, titanium, aluminum, zirconium, the chromium, manganese, iron, ruthenium, cobalt, rhodium, the nickel, palladium, platinum, antimony, bismuth, boron, the indium, lithium, sodium, potassium, rubidium, cesium and thecerium element of one kind or more which), excludes the oxygen, manufacturing method of acrylic acid which propylene gas phase catalytic oxidation reaction is done.

[Effect(s)] Acrylic acid can be produced with high yield according to this method, with propylene as starting material, with one-step method.

[Claim(s)]

[Claim 1] Existence fraction of each essential ingredient for total of above-mentioned essential ingredient which designates Mo, V, Te, X and the O as essential ingredient and (As for X, is chosen from group which consists of the niobium, tantalum, tungsten, titanium, aluminum, zirconium, the chromium, manganese, iron, ruthenium, cobalt, rhodium, the nickel, palladium, platinum, antimony, bismuth, boron, the indium, lithium, sodium, potassium, rubidium, cesium and thecerium element of one kind or more which), excludes oxygen below-mentioned formula,

【数1】 $0.25 < r(\text{Mo}) < 0.98$

$0.003 < r(\text{V}) < 0.5$

$0.003 < r(\text{Te}) < 0.5$

$0.003 < r(\text{X}) < 0.5$

(ただし、 $r(\text{Mo})$ 、 $r(\text{V})$ 、 $r(\text{Te})$ 及び $r(\text{X})$ はそれぞれ酸素を除く上記必須成分の合計に対する Mo 、 V 、 Te 及び X のモル分率を表す。) であるような複合金属酸化物の存在下、プロピレンを気相接触酸化反応させることを特徴とするアクリル酸の製造方法。

【請求項2】 複合金属酸化物が、X線回折線 ($\text{Cu-K}\alpha$ 線使用) において、下記に示す回折角 2θ に主なX線回折ピークを示すことを特徴とする請求項1に記載のアクリル酸の製造方法。

【表1】

回折角 $2\theta (^{\circ})$ |

22.1 \pm 0.3

28.2 \pm 0.3

36.2 \pm 0.3

45.2 \pm 0.3

50.0 \pm 0.3

【請求項3】 気相接触酸化反応時に、供給プロピレン1モル当たり0.2~70モルの水蒸気を供給することを特徴とする請求項1又は2に記載のアクリル酸の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、プロピレンを気相接触酸化させることにより、一段でアクリル酸を製造する方法に関する。アクリル酸は、各種合成樹脂、塗料、可塑剤などの原料として工業的に重要である。

[Mathematical Formula 1] $0.25 < r(\text{Mo}) < 0.98$

$0.003 < r(\text{V}) < 0.5$

$0.003 < r(\text{Te}) < 0.5$

$0.003 < r(\text{X}) < 0.5$

(However, $r(\text{Mo})$, $r(\text{V})$, $r(\text{Te})$ and $r(\text{X})$ display molar proportion of Mo , the V , Te and X for total of above-mentioned essential ingredient which respectively excludes oxygen.), Under existing of kind of compound metal oxide which is, manufacturing method of the acrylic acid which designates that gas phase catalytic oxidation reaction it does propylene as feature.

[Claim 2] Compound metal oxide, manufacturing method of a acrylic acid which is stated in Claim 1 which designates that main X-ray diffraction peak is shown in diffraction angle 2θ which is shown on description below in X-ray diffraction line ($\text{CuK} - \alpha$ line use), as feature.

[Table 1]

Diffraction angle 2θ (degree)

22.1 \pm 0.3

28.2 \pm 0.3

36.2 \pm 0.3

45.2 \pm 0.3

50.0 \pm 0.3

[Claim 3] At time of gas phase catalytic oxidation reaction, manufacturing method of acrylic acid which is stated in the Claim 1 or 2 which designates that steam of per mole of supplied propylene 0.2 to 70 mole is supplied as feature.

[Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Application] This invention regards method which produces acrylic acid with one step by the vapor phase catalytic oxidation doing propylene. acrylic acid is important in industrially various synthetic resin, as the paint and

[0002]

【従来の技術】触媒的気相酸化によるアクリル酸製造法として最初に提案されたものはプロピレンからの一段酸化でアクリル酸を製造する一段法であった。これは、英国特許第1223783号に開示されているが、アクリル酸の選択率及び収率は低い。その後の研究は、プロピレンを酸化してアクロレインを製造する反応とアクロレインを酸化してアクリル酸を製造する反応とを分けて、それぞれの反応について触媒の開発研究が進んだ。なぜなら、アクリル酸とその製造中間体であるアクロレインとの化学的性質の違いのために、同一温度において種類の触媒で収率良好にプロピレンから一段でアクリル酸を得ることは非常に困難であると考えられたからである。たとえばアクリル酸の選択率を高く保つために低温で操作するとプロピレンの転化率が低く、逆にプロピレンの転化率を高めるために高温で操作すると生成したアクリル酸の逐次燃焼が顕著となり、アクリル酸の収率が低下してしまうと考えられる。

【0003】その結果、第一工程である、プロピレンの酸化によるアクロレインの製造においては、しばしばMo, Bi, W等の元素を主成分とする酸化物触媒を用いて反応温度300°Cから450°Cで反応が行われ、一方、第二工程である、アクロレインの酸化によるアクリル酸の製造においては、しばしばMo, V等の元素を主成分とする酸化物触媒を用いて反応温度250°Cから300°Cで反応が行われる。これらの技術的変遷に鑑みると、上述した第一工程に適した触媒、第二工程に適した触媒、いずれも単独ではプロピレンから一段でアクリル酸を得ることは非常に困難である。

【0004】つまり、現在二段法が主流である原因は、経済的に有利であるプロピレンから一段でアクリル酸を製造する技術において優れた触媒がないためである。しかしながら、この二段法では、工程それぞれにおいて違った触媒が使われるため反応器等の設備が多く、その費用が高つくことが問題となっている。過去、プロピレンから一段でアクリル酸を製造する技術を開示したものに米国特許第3947495号があり、該特許明細書には、 $\text{Pd}-\text{Au}-\text{H}_3\text{PO}_4-\text{Ph}_2\text{S}$ -活性炭化合物を触媒として、アクリル酸収率が最高47.5%である実施例が開示されている。

plasticizer or other starting material.

[0002]

[Prior Art] Those which are proposed first as acrylic acid production method due to catalytic vapor phase oxidation were the one-step method which produces acrylic acid with one step oxidation from propylene. This is disclosed in British Patent No. 1223783 number, but selectivity and yield of the acrylic acid are low. After that as for research, oxidation of propylene, with the reaction which produces acrolein and oxidation of acrolein, the reaction which produces acrylic acid dividing, developmental research of catalyst advanced concerning reaction of each one. Because, because of difference of chemical property of acrylic acid and acrolein which is process intermediate, yield that satisfactorily from the propylene acrylic acid is obtained with one step, it was thought with the catalyst of one kind in same temperature that it is very difficult. When because selectivity of for example acrylic acid is maintained highly it operates with low temperature conversion ratio of propylene becomes low, when in order to raise conversion ratio of propylene conversely it operates with high temperature sequential combustion of acrylic acid which is formed with remarkable, it is thought that yield of acrylic acid decreases.

[0003] As a result, Being a first step, it is, From reaction temperature 300 °C making use of oxide catalyst which often designates the Mo, Bi, W or other element as main component at time of producing acrolein with oxidation of propylene, reaction is done with 450 °C, on one hand, it is a second step, from reaction temperature 250 °C making use of oxide catalyst which often designates the Mo, V or other element as main component at time of producing acrylic acid with the oxidation of acrolein, reaction is done with 300 °C. When you consider to these technological change, catalyst which is suited for the first step which description above is done and catalyst which is suited for second step, in each case with alone as for from the propylene obtaining acrylic acid with one step is very difficult.

[0004] In other words, cause where presently two-step method is mainstream is because there is not a catalyst which is superior in technology which from the propylene which is profitable in economical produces acrylic acid with the one step. But, among this two-step method, because catalyst which is different step in respectively it is used reactor or other facility is many, it has become problem for cost to be attached highly. There is a U. S. Patent No. 3947495 number in those which disclose technology which from the past propylene produces acrylic acid with one step, Working Example where acrylic acid yield is maximum 47.5 % with Pd - Au - H_3PO_4 - Ph_2S - activated carbon compound as catalyst, is disclosed in said patent

[0005] また、特開昭52-118419明細書には、Pd-Sb-P-O化合物を触媒として、アクリル酸収率が最高71.9%である実施例が開示されている。また、特開昭57-156044明細書にはプロピレンからアクロレインを得る公知の触媒とアクロレインからアクリル酸を得る公知の触媒とを有機溶媒中で混合し、焼成した触媒がプロピレンからのアクリル酸収率が81.4%である実施例が開示されている。|

[0006] 一方、酸化触媒としてMo、V系の複合酸化物が過去多く研究されている。例えば、特開昭57-61452には $Mo_aV_bNb_cX_d$ (XはFe、Cu、Co、CrまたはMnであり、aは12であり、bは2から8であり、cは0から1.0である)の組成を含む触媒について開示されている。しかしながら、該特許明細書に開示されているのは、 α 、 β -不飽和アルデヒドを対応する α 、 β -不飽和カルボン酸に酸化する触媒であり、本出願のプロピレンから一段でアクリル酸を製造する反応に関しては開示していない。その理由は上述した従来の技術的問題からも明らかである。

[0007]

[発明が解決しようとする課題] 上記のような、プロピレンから一段の反応でアクリル酸を製造する方法は、目的とするアクリル酸の収率がまだ満足できるものではなかったり、または触媒製造工程が複雑であるなど、種々問題があり、二段法に対して経済性で上回るためにより一層の技術向上が望まれている。

[0008]

[課題を解決するための手段] 我々は、この経済的に有利であるプロピレンからアクリル酸を一段で得る方法について鋭意検討した結果、特定の触媒が非常に高いアクリル酸収率を与えることを見出して本発明に到達した。すなわち、本発明の要旨は、Mo、V、Te、X及びOを必須成分とし(Xは、ニオブ、タンタル、タングステン、チタン、アルミニウム、ジルコニウム、クロム、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、アンチモン、ビスマス、ホウ素、インジウム、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムおよびセリウムからなる群から選ばれた1種以上の元素)、酸素を除く上記必須成分の合計に対する各必須成分の存在割合が下記式、|

Specification.

[0005] In addition, Working Example where acrylic acid yield is maximum 71.9% with Pd-Sb-P-O compound as the catalyst, is disclosed in Japan Unexamined Patent Publication Showa 52-118419 Specification. In addition, it mixes with catalyst of public knowledge which obtains theacrolein from propylene and catalyst of public knowledge which obtains theacrylic acid from acrolein to Japan Unexamined Patent Publication Showa 57-156044 Specification in organic solvent, catalyst which is disclosed Working Example where acrylic acid yield from propylene is 81.4% is disclosed.

[0006] On one hand, compound oxide of Mo and V type past is mainly researched as oxidation catalyst. It is disclosed concerning catalyst which includes composition of the $Mo_aV_bNb_cX_d$ (X is Fe, Cu, Co, Cr or Mn, the a is 12, b is 8 from 2, the c is 0 to 1.0.) in for example Japan Unexamined Patent Publication Showa 57-61452. But, fact that it is disclosed in said patent Specification, -unsaturated aldehyde is catalyst which oxidation is done in, -unsaturated carboxylic acid which corresponds, in regard to the reaction which from propylene of this application produces theacrylic acid with one step it has not disclosed. Reason is clear even from Prior Art problem which description above is done.

[0007]

[Problems to be Solved by the Invention] As description above, method which from propylene produces theacrylic acid with reaction of one step is not something which still can be satisfied yield of acrylic acid which is made object, or catalyst production stepsuch as is complicated, to be a various problem, more technology improvement is desired by in order to exceed with economy vis-a-vis two-step method.

[0008]

[Means to Solve the Problems] We result of diligent investigation, discovering fact that specific catalyst gives extremely high acrylic acid yield, concerning method which from propylene which is profitable in this economical obtains acrylic acid with one step arrived in the this invention. existence fraction of each essential component for total of above-mentioned essential component where gist of namely, this invention, designates Mo, V, the Te, X and O as essential component and (As for X, is chosen from group which consists of the niobium, tantalum, tungsten, titanium, aluminum, zirconium, the chromium, manganese, iron, ruthenium, cobalt, rhodium, the nickel, palladium, platinum, antimony, bismuth, boron, the indium, lithium, sodium, potassium, rubidium, cesium and the cerium element of one kind or more which),

[0009]

【数2】 $0.25 < r(\text{Mo}) < 0.98$ $0.003 < r(\text{V}) < 0.5$ $0.003 < r(\text{Te}) < 0.5$ $0.003 < r(\text{X}) < 0.5$

(ただし、 $r(\text{Mo})$ 、 $r(\text{V})$ 、 $r(\text{Te})$ 及び $r(\text{X})$ はそれぞれ酸素を除く上記必須成分の合計に対する Mo 、 V 、 Te 及び X のモル分率を表す。)であるような複合金属酸化物の存在下、プロピレンを気相接触酸化反応させることを特徴とするアクリル酸の製造方法、に存する。

【0010】以下、本発明を詳細に説明する。本発明で触媒として用いる複合金属酸化物は、前記したように、 Mo 、 V 、 Te 、 X 及び O を必須成分とし(X は、ニオブ、タンタル、タングステン、チタン、アルミニウム、ジルコニウム、クロム、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、白金、アンチモン、ビスマス、ホウ素、インジウム、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムおよびセリウムからなる群から選ばれた1種以上の元素)、酸素を除く上記必須成分の合計に対する各必須成分の存在割合が下記式、

[0011]

【数3】 $0.25 < r(\text{Mo}) < 0.98$ $0.003 < r(\text{V}) < 0.5$ $0.003 < r(\text{Te}) < 0.5$ $0.003 < r(\text{X}) < 0.5$

(ただし、 $r(\text{Mo})$ 、 $r(\text{V})$ 、 $r(\text{Te})$ 及び $r(\text{X})$ はそれぞれ酸素を除く上記必須成分の合計に対する Mo 、 V 、 Te 及び X のモル分率を表す。)であるような複合金属酸化物である。成分 X としては、ニオブ、タンタル、タングステン及びチタンが好ましいが、特にニオブが好ましい。

【0012】本発明における触媒中の前記各金属元素の含有量としては、 $r(\text{Mo})$ は $0.25 \sim 0.98$ 、好ましくは $0.35 \sim 0.87$ であり、 $r(\text{V})$ は $0.003 \sim 0.5$ 、好ましくは $0.045 \sim 0.37$ であり

excludes oxygen below-mentioned formula,

[0009]

[Mathematical Formula 2] $0.25 < r(\text{Mo}) < 0.98$ $0.003 < r(\text{V}) < 0.5$ $0.003 < r(\text{Te}) < 0.5$ $0.003 < r(\text{X}) < 0.5$

(However, $r(\text{Mo})$, $r(\text{V})$, $r(\text{Te})$ and $r(\text{X})$ display molar proportion of Mo , V , Te and X for total of above-mentioned essential ingredient which respectively excludes oxygen.), Under existing of kind of compound metal oxide which is, manufacturing method of the acrylic acid which designates that gas phase catalytic oxidation reaction it does propylene as feature, it exists in .

[0010] Below, this invention is explained in detail. existence fraction of each essential ingredient for total of above-mentioned essential ingredient where compound metal oxide which it uses as catalyst, as before inscribed, designates Mo , V , Te , X and O as the essential ingredient with this invention and (As for X , is chosen from group which consists of the niobium, tantalum, tungsten, titanium, aluminum, zirconium, the chromium, manganese, iron, ruthenium, cobalt, rhodium, the nickel, palladium, platinum, antimony, bismuth, boron, the indium, lithium, sodium, potassium, rubidium, cesium and the cerium element of one kind or more which), excludes oxygen below-mentioned formula,

[0011]

[Mathematical Formula 3] $0.25 < r(\text{Mo}) < 0.98$ $0.003 < r(\text{V}) < 0.5$ $0.003 < r(\text{Te}) < 0.5$ $0.003 < r(\text{X}) < 0.5$

(However, $r(\text{Mo})$, $r(\text{V})$, $r(\text{Te})$ and $r(\text{X})$ display molar proportion of Mo , V , Te and X for total of above-mentioned essential ingredient which respectively excludes oxygen.), It is a kind of compound metal oxide which is. As component X , niobium, tantalum, tungsten and titanium are desirable, but especially niobium is desirable.

[0012] $r(\text{Mo})$ is 0.25 to 0.98 and preferably 0.35 to 0.87 as content of the aforementioned each metal element in catalyst in this invention, $r(\text{V})$ is 0.003 to 0.5 and preferably 0.045 to 0.37, $r(\text{Te})$ is 0.003 to 0.5 and preferably 0.02 to 0.27, for

、 $r(\text{Te})$ は0.003～0.5、好ましくは0.02～0.27であり、 x としては例えば x がニオブの場合、 $r(\text{Nb})$ は0.003～0.5、好ましくは0.005～0.35である。

【0013】特に本発明で触媒として用いる複合酸化物のうち、特定の結晶構造を有するものが好ましい。具体的には、該複合酸化物のX線回折ピーク（X線源としてCu-K α 線を使用）のパターンとして、特定の回折角 2θ において以下に示す5つの主要回折ピークが認められるものである。

【0014】

【表2】

回折角 2θ (°)	相対強度
22.1 ± 0.3	100
28.2 ± 0.3	20 ~ 150
36.2 ± 0.3	5 ~ 60
45.2 ± 0.3	2 ~ 40
50.0 ± 0.3	2 ~ 40

X線回折ピーク強度は各結晶の測定条件によってずれる場合があるが、 $2\theta = 22.1^\circ$ のピーク強度を100とした場合の相対強度は通常上記の範囲にある。また、一般的には $2\theta = 22.1^\circ$ 及び 28.2° のピーク強度が大きく表われる。

【0015】触媒組成として特に好ましいMo、V、Te、Nbからなる複合酸化物の調製方法は通常次のようである。例えば、 $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{Te}_c\text{Nb}_x\text{O}_n$ の場合、所定量のメタバナジン酸アンモニウム塩を含む水溶液に、テルル酸の水溶液、シュウ酸ニオブアンモニウム塩の水溶液およびパラモリブデン酸アンモニウム塩の溶液またはスラリーを各々の金属元素の原子比が所定の割合となるような量比で順次添加し、蒸発乾固法、噴霧乾燥法、凍結乾燥法等で乾燥させ、最後に、残った乾燥物を、通常350～700℃、好ましくは400～650℃の温度で、通常0.5～30時間、好ましくは1～10時間、焼成して目的の複合酸化物とする。

example X is niobium when as X, $r(\text{Nb})$ is 0.003 to 0.5 and preferably 0.005 to 0.35.

[0013] Among composite oxide which it uses as catalyst, those which possess the specific crystal structure are desirable with especially this invention. Concrete, it is something where it can recognize principal diffraction peak of 5 which is shown below as pattern of X-ray diffraction peak (As x-ray source CuK α -line use) of the said composite oxide, in specific diffraction angle 2θ

[0014]

[Table 2]

Diffraction angle 2θ (degree)	relative intensity
22.1 ± 0.31	100
28.2 ± 0.3	20 to 150
36.2 ± 0.3	5 to 60
45.2 ± 0.3	2 to 40
50.0 ± 0.3	2 to 40

As for X-ray diffraction peak strength there are times when it slips with measurement condition of each crystal, but as for relative intensity when peak intensity of $2\theta = 22.1^\circ$ degree is designated as 100 usually there is an above-mentioned range. In addition, generally peak intensity of $2\theta = 22.1^\circ$ degree and 28.2° degree is expressed largely.

[0015] Preparation method of compound oxide which especially consists of desirable Mo, V, Te and Nb as catalyst composition seems usually following way. When of for example $\text{Mo}_a\text{V}_b\text{Te}_c\text{Nb}_x\text{O}_n$, Includes ammonium metavanadate salt of predetermined amount to aqueous solution which, aqueous solution of telluric acid, sequential adding aqueous solution of niobium ammonium oxalate salt and the solution or slurry of ammonium paramolybdate salt with kind of weight ratio where atomic ratio of each metal element becomes specified ratio, drying with evaporating to dry solid method, spray drying method and the lyophilization method etc lastly, usually with temperature of 350 to 700 °C and the

【0016】また、上記の焼成処理方法については、酸素雰囲気で行なう方法が最も一般的であるが、焼成の雰囲気をもしくは酸素不存在下とすることが好ましい。具体的には、窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガス雰囲気中、または真空中で実施される。なお、上に示したパラモリブデン酸アンモニウム塩の代わりに、 MoO_3 、 MoO_2 、 MoCl_5 、リンモリブデン酸、ケイモリブデン酸、 Mo(OR)_5 (Rは、炭素数1から10のアルキル基)、あるいはモリブデンリアセチルアセトナートなどを使用することが出来、メタバナジン酸アンモニウムの代わりに、例えば、 V_2O_5 、 V_2O_4 、 V_2O_3 、バナジリアセチルアセトナート、 VO(OR)_3 (Rは、炭素数1から10のアルキル基)、 VOCl_4 、あるいは VOCl_3 などを使用することが出来、テルル酸の代わりに、 TeO_2 などが使用できる。また、Xの原料としてはその酸化物、ハロゲン化物、カルボン酸塩、アルコキシド、アセチルアセトナート、ハロゲン化アンモニウム塩、あるいはカルボン酸アンモニウム塩などを使用することが出来る。また、これらの金属成分の原料として、有機金属化合物を用いることもできる。更に、モリブドバナドリンのようなモリブデンとバナジウムとの混合配位のヘテロポリ酸を使用してもよい。

【0017】このようにして得られた複合金属酸化物は、単独でも固体触媒として用いられるが、周知の担体、例えば、シリカ、アルミナ、チタニア、アルミノシリケート、珪藻土、ジルコニアなどと共に使用することもできる。本発明方法において、プロピレンの酸化反応時に反応系に水蒸気を供給することにより、アクリル酸をより高い選択率で得ることができる。原料のプロピレンの純度は特に限られるものではなく、不純物としてメタン、エタン、プロパン等の低級アルカンおよび/または空気、一酸化炭素、二酸化炭素等を含有するプロピレンを用いても何等問題はない。

【0018】本発明での酸化反応の機構の詳細は明らかではないが、上述の酸化物中に存在する酸素原子、あるいは原料供給ガス中に存在させる分子状酸素によって酸化反応が行なわれる。原料供給ガス中に分子状酸素を存在させる場合、分子状酸素は純酸素ガスでもよいが、特に純度は要求されないので、経済的に有利な空気のような酸素含有ガスを使用するのが一般的である。酸化反応時に水蒸気を供給する場合、通常、水蒸気を含むプロピレンと酸素含有ガスの混合ガスを使用するが、水蒸気を含むプロピレンと酸素含有ガスを交互に供給してもよく、またプロピレンと水蒸気とを別々に供給してもよい。

preferably 400 to 650 °C, usually 0.5 to 3 0 hour and preferably 1 to 10 hours, calcining the dried matter which remains, it makes compound oxide of object.

[0016] In addition, method which is done in oxygen atmosphere concerning the above-mentioned sintering method, is most general, but it is desirable to designate atmosphere of calcining as under oxygen absence rather. Concretely, it is executed in nitrogen, argon and helium or other inert gas atmosphere or in the vacuum. furthermore, In place of ammonium paramolybdate salt which is shown on, MoO_3 , MoO_2 , MoCl_5 , phosphomolybdic acid, silicomolybdic acid and Mo(OR)_5 (As for R, carbon number 1 to 10 alkyl group), or it can use molybdenyl acetoacetate, etc in place of ammonium metavanadate, for example V_2O_5 , V_2O_4 , V_2O_3 , vanadyl acetoacetate and VO(OR)_3 (As for R, carbon number 1 to 10 alkyl group), use VOCl_4 or VOCl_3 etc can, in place of the telluric acid, TeO_2 etc can use. In addition, oxide, it can use halide, carbonate, alkoxide, the acetoacetate, ammonium halide salt or ammonium carboxylate etc as starting material of X. In addition, it is possible also to use organometallic compound, as starting material of these metal component. Furthermore, it is possible to use heteropolyacid of mixed coordination of molybdenum and vanadium like molybdo vanado phosphoric acid.

[0017] Compound metal oxide which it acquires in this way can also use, as solid catalyst it is used but, widely known support, for example silica, alumina, titania, the aluminosilicate, diatomaceous earth and zirconia etc and also even with alone. Regarding to this invention method, it can acquire acrylic acid with a higher selectivity by supplying steam to reaction system at time of oxidation reaction of the propylene. purity of propylene of starting material is not something which especially is limited, making use of propylene which contains methane, the ethane, propane or other lower alkane and/or air, carbon monoxide and carbon dioxide etc as impurity there is not a problem such as what.

[0018] Details of mechanism of oxidation reaction with this invention are not clear. oxidation reaction is done by oxygen atom which exists in above-mentioned oxide or molecular oxygen which exists in raw material supply gas. In raw material supply gas molecular oxygen when it exists, molecular oxygen is good even with the pure oxygen gas, but because especially purity is not required, it is general to use oxygen-containing gas like beneficial air in economic. When water vapor is supplied at time of oxidation reaction, usually, mixed gas of propylene and oxygen-containing gas which include water vapor is used, but it is possible to supply with propylene and oxygen-containing gas which include water vapor alternately, in addition separately to supply with propylene and water vapor is possible.

【0019】本発明の反応器方式は固定床、流動層等いずれも採用できるが、発熱反応であるため、流動層方式の方が反応温度の制御が容易である。また、本反応は通常大気圧下で実施されるが、低度の加圧下または減圧下で行なうこともできる。また、実質的に分子状酸素の量がプロピレンの量に対して化学量論量以下の場合でもプロピレン、水蒸気および希釈ガスを供給ガスとして気相接触反応させることもできる。このような場合は、反応帯域より触媒の一部を適宜、抜き出して、該触媒を酸化再生器に送り込み、再生後、触媒を反応帯域に再供給する方法が好ましい。触媒の再生方法としては、触媒を、酸素、空気、一酸化窒素等の酸化性ガスを再生器内の触媒に対して、通常300～600℃で流通させる方法が挙げられる。

【0020】原料供給ガスのモル分率は、

【数4】(プロピレン) : (酸素) : (希釈ガス) : (H_2O) = 1 : (0.1～10) : (0～20) : (0.2～70)

で実施されるのが好ましく、特に好ましいのは、

【0021】

【数5】1 : (1～5) : (0～10) : (5～40)

である。前記の通り、原料供給ガスを全成分の混合ガスとして供給しない場合にも、反応系に供給される原料供給ガスの各成分のモル比は上記の範囲が好ましい。

【0022】反応系に水蒸気を供給する場合には、原料を希釈する目的で加えられてる窒素、アルゴン、ヘリウム等の供給の場合とは違い、アクリル酸の選択性が向上し、プロピレンからアクリル酸を高収率で得ることができる。しかし、空間速度と酸素分圧及び水蒸気分圧を調整等するための希釈ガスとして窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガスを使用することは何ら差し支えない。

【0023】反応は、通常150～500℃で実施され、特に好ましいのは250～450℃程度である。また、気相反応におけるガス空間速度SVは、通常300～15000hr⁻¹、好ましくは1000～10000hr⁻¹

[0019] In each case such as fixed bed and fluidized bed can adopt reactor system of this invention, but because it is an exothermic reaction, fluidized bed system control of reaction temperature is easier. In addition, this reaction is usually executed under atmospheric pressure, but it is possible also to do under pressurizing low degree or under the vacuum. In addition, it is possible also even when it is a chemically stoichiometric amount or less vis-a-vis quantity of propylene substantially quantity of the molecular oxygen with propylene, water vapor and dilution gas as supplied gas gas phase contact reaction to do. In this kind of case, as needed, extracting portion of catalyst from reaction zone limits, sending said catalyst to oxidation regenerator, after regeneration, the catalyst method which re-is supplied to reaction zone limits is desirable. As regeneration method of catalyst, catalyst, oxygen, air and the nitrogen monoxide or other oxidizing gas you can list method which usually circulates with the 300 to 600 °C vis-a-vis catalyst inside regenerator.

[0020] As for molar proportion of raw material supply gas,

[Mathematical Formula 4] (Propylene) : (Oxygen) : (Dilution gas) : (H_2O) = 1 : (0.1 to 10) : (0 to 20) : (0.2 to 70)

As for so being desirable, especially being desirable to be executed,

[0021]

[Mathematical Formula 5] 1 : (1 to 5) : (0 to 10) : (5 to 40)

So it is. When aforementioned sort, raw material supply gas it does not supply even, as the mixed gas of all components mole ratio of each component of raw material supply gas which is supplied to reaction system above-mentioned range is desirable.

[0022] When water vapor is supplied to reaction system, being added with object which dilutes starting material, it is different from case of the nitrogen, argon and helium or other supply, selectivity of acrylic acid can improve, from propylene can acquire acrylic acid with high yield. But, using nitrogen, argon and helium or other inert gas interval rate and oxygen partial pressure and as dilution gas in order adjustment etc to do water vapor partial pressure does not become inconvenient what.

[0023] Fact that reaction is executed usually with 150 to 500 °C, especially is desirable is 250 to 450 °C extent. In addition, gas space velocity SV in vapor phase reaction, is range of 300 to 15000 hr⁻¹ and preferably 1000 to 10000 hr⁻¹ usually.

の範囲である。本発明の方法により、部分酸化反応を行なった場合、アクリル酸の他に、一酸化炭素、二酸化炭素、酢酸等が副生するが、その生成量は少ない。

【0024】

【実施例】以下、本発明を、実施例を挙げてさらに詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えないかぎりこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例における転化率(%)、選択率(%)および収率(%)は、各々次式で示される。|

【0025】

【数6】プロピレンの転化率(%) = (消費プロピレンのモル数 / 供給プロピレンのモル数) × 100

アクリル酸の選択率(%) = (生成アクリル酸のモル数 / 消費プロピレンのモル数) × 100

アクリル酸の収率(%) = (生成アクリル酸のモル数 / 供給プロピレンのモル数) × 100

【0026】実施例1

実験式 $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.12}\text{O}_n$ を有する複合酸化物を次のように調製した。温水 325 ml にメタバナジン酸アンモニウム (NH_4VO_3) 15.7 g を溶解し、これにテルル酸 (H_6TeO_6) 23.6 g、パラモリブデン酸アンモニウム ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 78.9 g を順次添加し、均一な水溶液を調製した。更に、ニオブの濃度が 0.456 mol/kg のシュウ酸ニオブアンモニウム水溶液 117.5 g を混合し、スラリーを調製した。このスラリーを加熱処理することにより水分を除去し、固体を得た。この固体を打錠成型器を用いて 5 mm ϕ × 3 mm L に成型した後、粉碎し、16 ~ 28 メッシュに篩別し、窒素気流中 600 °C で 2 時間焼成して複合酸化物からなる触媒を得た。|

【0027】上記複合酸化物の粉末 X 線回折測定を行なったところ (Cu-K α 線を使用)、回折角 2θ (°) として、22.1 (100)、28.2 (57.3)、36.2 (16.9)、45.1 (15.2)、50.0 (10.1) に主要回折ピークが観察された (カッコ内の数字は、22.1° のピーク強度を 100 としたときの相対ピーク強度を示す。)。上記触媒 0.30 g を反応器に充填し、反応温度 370 °C、空間速度 SV 374 hr⁻¹、プロピレン : 空気 : H_2O = 1 : 15 : 14 のモル比でガスを供給し、気相接触反応を行なった。結果

With method of this invention, when partial oxidation reaction was done, to other than the acrylic acid, carbon monoxide, carbon dioxide and acetic acid etc do by-production, but the produced amount is little.

[0024]

[Working Example(s)] Below, this invention, listing Working Example, furthermore you explain in detail, but if this invention does not exceed gist, it is not something which is limited in these Working Example. Furthermore, conversion ratio (%), selectivity (%) and yield (%) in Working Example below are shown with each next formula.

[0025]

[Mathematical Formula 6] Conversion ratio (%) = (number of moles of number of moles / supplied propylene of consumed propylene) X 100 of propylene

Selectivity (%) = (number of moles of number of moles / consumed propylene of produced acrylic acid) X 100 of acrylic acid

Yield (%) = (number of moles of number of moles / supplied propylene of produced acrylic acid) X 100 of acrylic acid

[0026] Working Example 1

Compound oxide which possesses empirical formula $\text{Mo}_1\text{V}_{0.3}\text{Te}_{0.23}\text{Nb}_{0.12}\text{O}_n$ was manufactured following way. ammonium metavanadate (NH_4VO_3) 15.7g was melted in warm water 325 ml, telluric acid (H_6TeO_6) 23.6g and ammonium paramolybdate ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 78.9g sequential were added in this, uniform aqueous solution was manufactured. Furthermore, concentration of niobium mixed niobium ammonium oxalate aqueous solution 117.5g of 0.456 mol/kg, manufactured slurry. moisture was removed by heat treatment doing this slurry, solid was acquired. molding after doing, powder fragment it did this solid in 5 mm diameter X 3 mm L making use of pellet molding machine, classifying did in 16 to 28 mesh, 2 hours calcined with the 600 °C in nitrogen stream and it acquired catalyst which consists of the compound oxide.

[0027] When powder x-ray diffraction measurement of above-mentioned composite oxide was done (CuK α -line use), principal diffraction peak was observed to 22.1(100), 28.2(57.3), 36.2(16.9), 45.1(15.2) and the 50.0(10.1) as diffraction angle 2 (degree), (numeral inside parenthesis, when designating peak intensity of 22.1 degree as the 100, shows corresponding peak intensity.). Above-mentioned catalyst 0.30g it was filled in reactor, supplied the gas with mole ratio of reaction temperature 370 °C, space velocity SV 374 hr⁻¹ and propylene : air : H_2O = 1:15:14, did the gas phase contact

を表-1に示す。

[0028] 実施例2

実施例1で得た触媒0.30gを反応器に充填し、反応温度370℃、空間速度SV6451hr⁻¹、プロピレン：空気：H₂O=1：15：36のモル比でガスを供給し、気相接触反応を行なった結果を表-1に示す。

[0029] 実施例3

実施例1で得た触媒30gを乳鉢中で粉砕し、その粉末を100mlの水に分散させ水性スラリーを得た。このスラリーを加熱処理することにより粉末固体を得た。この固体を打錠成型器を用いて5mmφ×3mmLに成型した後、粉砕し、16～28メッシュに篩別し、窒素気流中600℃で2時間焼成した。このようにして得た触媒0.30gを反応器に充填し、反応温度350℃、空間速度SV6557hr⁻¹、プロピレン：空気：H₂O=1：15：36のモル比でガスを供給し、気相接触反応を行なった結果を表-1に示す。

[0030]

【表3】

表-1

	プロピレン 転化率 (%)	アクリル酸 選択率 (%)	アクリル酸 収率 (%)
実施例1	99.4	73.9	73.5
実施例2	98.3	77.0	75.7
実施例3	100.0	84.1	84.1

[0031]

【発明の効果】本発明方法によれば、プロピレンを原料として、一段法により高い収率でアクリル酸を製造することができる。

reaction. result is shown in Table 1.

[0028] Working Example 2

Catalyst 0.30g which is acquired with Working Example 1 it is filled in reactor, supplies gas with mole ratio of reaction temperature 370 °C, space velocity SV6451 hr⁻¹ and the propylene : air : H₂O = 1:15:36, it shows result of doing gas phase contact reaction in Table 1.

[0029] Working Example 3

Catalyst 30g which is acquired with Working Example 1 powder fragment was done in themortar, powder was dispersed to water of 100 ml and aqueous slurry was acquired. powder solid was acquired by heat treatment doing this slurry. molding after doing, powder fragment it did this solid in 5 mm diameter X 3 mm L making use of pellet molding machine, classifying did in 16 to 28 mesh, 2 hours calcined with the 600 °C in nitrogen stream. catalyst 0.30g which it acquires in this way it is filled in reactor, supplies gas with mole ratio of reaction temperature 350 °C, space velocity SV6557 hr⁻¹ and the propylene : air : H₂O = 1:15:36, it shows result of doing gas phase contact reaction in Table 1.

[0030]

[Table 3]

[0031]

[Effects of the Invention] Acrylic acid can be produced with high yield according to this invention method, with propylene as starting material, with one-step method.